

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—106223

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 02 F 1/17  
G 09 F 9/00

識別記号

庁内整理番号  
7267—2H  
7129—5C

⑯ 公開 昭和56年(1981) 8月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ エレクトロクロミック表示装置の製造方法

大阪市阿倍野区長池町22番22号  
シャープ株式会社内

⑰ 特 願 昭55—9550

⑰ 発 明 者 井波靖彦

⑱ 出 願 昭55(1980) 1月29日

大阪市阿倍野区長池町22番22号  
シャープ株式会社内

⑲ 発 明 者 高藤裕

⑲ 発 明 者 上出久

大阪市阿倍野区長池町22番22号  
シャープ株式会社内

大阪市阿倍野区長池町22番22号  
シャープ株式会社内

⑳ 発 明 者 矢野耕三

㉑ 出 願 人 シャープ株式会社

大阪市阿倍野区長池町22番22号  
シャープ株式会社内

大阪市阿倍野区長池町22番22号

㉒ 発 明 者 武宏

㉒ 代 理 人 弁理士 福士愛彦

明 細 書

1. 発明の名称

エレクトロクロミック表示装置の製造方法

2. 特許請求の範囲

- 表示電極上のEC物質に該EC物質と選択的に除去可能な薄膜を積層し、該薄膜上にレジストを形成してエッチングにより前記EC物質をパターン形成した後前記EC物質の保護絶縁膜を被覆し、リフトオフ法を用いて前記EC物質上の前記保護絶縁膜を除去したことを特徴とするエレクトロクロミック表示装置の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ECD (Electrochromic Display) のEC物質を保護膜で被覆することにより特性を改善する技術に関するものである。

まず、ECDについて簡単に説明する。

ECDには大別して2種類あり、1つは表示セルに封入した溶液中のEC物質に電気化学的酸化還元反応を行なわせ、着色不溶の反応物質を陰極上に生成させるものである。このタイプのECD

に用いられる溶液の材料としては、たとえば、EC物質としてはヘプチル・ピオロゲン・ブロマイド、支持電解質として臭化カリウムを用いた水溶液が使われる。

もう1つは、無機固体膜と電解液を用いるものである。無機固体膜としては無定形酸化タングステン、電解液としては過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)を溶かしたγ-ブチロラクトン等が用いられる。無機固体膜側を対向電極に対し負電位にすれば、無機固体膜は着色する。また、どちらのECDも、印加電圧極性を逆にすれば、着色は消去される。

ECDの特徴としては、

- パッシブディスプレイである。
- 駆動電圧が低い。
- 書き込み(着色)電圧を除去した後も、回路を開放にしておけば、数時間～数日間着色が維持されるというメモリ特性を有する。このメモリ維持は、外部から電力を加える必要はない。
- 視角が広い。
- 多色化が可能。

(1)

(2)

6) 消費エネルギーは書き込み-消去のサイクル数に比例して増加する。書き込み-消去の1サイクルに消費されるエネルギーは数~数十J/cm<sup>2</sup>である。

7) 着色濃度は、ECD中に流れた電荷量により一義的に決まる。

以上のような特徴を持つECDは、各種表示への応用が期待されている。

第1図に無機固体膜を用いた従来のECDを示す。図中1は表示側となる表示用透明基板、2は透明基板1上に形成した表示用透明電極である。3は印加電圧により着色、消色をする表示用無機固体膜である。最も一般的に用いられる無機固体膜は無定形酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)である。4は表示用透明基板1と背面基板7とを一定の間に保つスペーサである。5は電解液で硫酸とグリセリンの混合溶液に硫酸バリウムなどの白色粉末を分散させたものが、たとえば用いられる。硫酸バリウムは表示の背景となる白色を与えるものである。6は背面基板7上に形成された対向電極である。

(3)

SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub>等の透明絶縁膜で表示部以外の透明電極を被覆し、保護するために種々の構造が提案されてきた。これらの例を第2図(a)(b)(c)に示す。(a)の例は基板1上の透明導電膜をパターン化し、透明電極2とした後、この上にマスク蒸着によりSiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の絶縁膜9を形成し、次にEC物質例えばWO<sub>3</sub>を絶縁膜9に少しかぶさるようにマスク蒸着して表示電極3を作る。この場合には着色したEC物質の膜(以下EC膜と略記する)の脱色をする場合に、絶縁膜9の上のEC膜部分(f)が脱色し難いという欠点がある。(b)の例は基板1の上の透明導電膜をパターン化し、透明電極2とした後この上にマスク蒸着によりEC膜3を付着せしめ、表示電極とし、次にEC膜3の端に少し被さるように絶縁膜9をマスク蒸着法で形成するものである。この場合には着色したEC膜の脱色をする時(c)で示された絶縁膜9の下の部分のEC膜が脱色し難いという欠点がある。(c)の例は基板1上の透明導電膜をパターン化し、透明電極2とした後、この上にマ

(5)

特開昭56-106223(2)

る。7は表示側透明基板1とともにECD表示セルを形成する背面基板である。8はスペーサ4と基板1, 7とを接着する接着剤である。

上記のECDを書き込み(着色)状態にするには、表示用透明電極2を対向電極6に対して負電位にすればよい。表示電極2上に形成された表示用無機固体膜3は、たとえば無定形酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)を用いた場合は青色に着色する。また、印加電圧極性を逆転させれば、前記表示用無機固体膜3は消色し、もとの無色透明状態に戻る。

上記のようなECDを実際に製造する場合、表示部の引き出し部分の透明導電膜を電気化学的に絶縁する必要がある。もしこの絶縁がなされていない場合には、透明導電膜が酸化あるいは還元され、長時間の動作の後には着色あるいは断線する。また動作電圧を上げると透明導電膜で作られた引き出し部と、対向電極との間に電流が流れ電力の損失を生じる。

上記の理由により透明電極を保護するために真空蒸着、スパッタあるいはCVD等の方法により

(4)

スク蒸着により絶縁膜9を形成し、次に絶縁膜に少し被さるように透明電極2と同じ物質2を表示パターンの形にマスク蒸着し、連続してその上に同一のマスクによりEC物質3を蒸着する。この場合は(f)で示された絶縁膜上のEC層等の多層構造である部分が目立ち、脱色時の見ばえが悪くなる。また動作を繰り返す事により、(f)の部分で脱色し難くなり、見ばえが非常に悪化するという欠点がある。

以上に述べた欠点を取り除くために第3図(a)~(f)で示された方法が特願昭52-61915号(昭和52年5月26日出願)にて出願されている。これは第3図(a)のように基板1上に透明導電膜2その上にEC膜3を積層し、続いて第3図(b)に示されたように透明導電膜2とEC膜3を同時にエッチングしてパターンを形成し次に第3図(c)に示されたように、所望の表示パターンの形にレジスト層をスクリーン印刷、あるいはフォトリソグラフィにより形成し、続いて第3図(d)に示されるようにレジスト層下のEC膜のみを残し、不要な部

(6)

分のEC層をエッチングして取り除き、第3図(c)に示されるように、全面に絶縁膜を真空蒸着あるいはスパッタ等の方法により積層し、最後にレジストを溶かす溶媒で超音波洗浄によりレジストを除去する。この時レジスト上の絶縁膜も同時に破壊されて除かれ、第3図(f)に示された所望の電極構造が得られる。第3図(a)~(f)に示された工程で表示電極を形成した場合には、第2図(a)~(c)に生じたような欠点は除かれる。しかしながら、第3図(c)で示されるようにEC膜上にレジスト層を形成する工程があるため、EC膜がレジストの影響を受け、膜が劣化し、応答時間が長くなると共に、長時間動作させると消え残り、あるいは応答時間が更に長くなる等の現象が著しく表われる。

本発明は、このようなレジストによるEC膜の劣化を無くし、かつ、第2図(a)~(c)の構造において生じた絶縁膜とEC膜との重なり部における部分的に着色し難い、あるいは脱色し難いという現象により見ばえが悪化する事を解消し、長期にわたって応答時間が早く、安定に動作し、かつ見ば

(7)

$\text{WO}_3$ をKOH水溶液でエッチングして除去する。次に第4図(f)に示されるように、基板を十分水、メタノールで洗浄し、続いて $\text{SiO}_2$ 層を6000Å程度、真空蒸着あるいはスパッタにより形成する。次に第4図(g)に示されるように、レジストを溶かす溶媒、例えばアセトン、トリクロルエチレン等により超音波洗浄にかけると、レジストと共に、レジスト上の $\text{SiO}_2$ 層は取り除かれる。最後に図4(h)に示されるように、希硫酸の水溶液に浸すと、保護膜の層は直ちに溶解し、所望のパターンを有し、 $\text{WO}_3$ と $\text{SiO}_2$ 等の絶縁膜との重なりがなく、また $\text{WO}_3$ と絶縁膜の間隙の無いECD表示電極が形成される。第5図(a)~(d)に第4図で示した方法でECDを構成した場合の初期応答特性と第3図で示した方法でECDを構成した場合の初期応答特性とを示す。第5図(a)は従来の第3図に示した方法でECDを作った場合の初期の書き込み時間の分布を100個以上のECDセルに対してとつたものを示し、第5図(b)は第3図に示した従来の方法で作られたECDセルの脱色時間の分布を示

(9)

えが良くまた、見ばえの悪化が起きないECDの表示電極形成法を提供することを目的とするものである。

以下、本発明に係る表示電極の構造及び形成法を実施例に従って第4図(a)~(h)を用いて詳細に説明する。

第4図(a)で示す如く、まず基板1の上に $\text{In}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{SnO}_2$ を真空蒸着等の方法により付着させエッチングによりパターン化し透明電極を形成する。次に第4図(b)に示すように透明電極上に真空蒸着あるいはスパッタ等の方法によりEC物質の膜、例えば $\text{WO}_3$ を約5000Å積層し、その上に保護膜の層として、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 等のEC物質と選択的に除去が可能な物質を2000~5000Å程度積層する。次に第4図(c)に示されたように表示セグメントのパターンにスクリーン印刷法等でレジスト層を形成する。次に第4図(d)に示されるように、希硫酸によりレジスト層の下の部分以外の保護膜をエッチングして取り除く。次に第4図(e)に示されるようにレジスト層の下の部分以外の

(8)

す。また第5図(c)は第4図に示した本発明による方法でECDセルを形成し100個以上のセルに対してとつた初期書き込み時間の分布を、また第5図(d)は本発明による方法で作られたECDセルに対する脱色時間の分布を示す。尚、これらのECDセルは全て対極に $\text{WO}_3$ 、電解液は $\text{LiClO}_4$ をプロピレンカーボネイトに溶解したものを用いた。第5図(a)~(d)より明らかなように本発明による表示電極形成法を用いた場合に初期特性における書き込み時間、脱色時間のいずれも顕著に改善されている事がわかる。また室温で6mc/cdの書き込み電荷量で $10^6$ 回ON-OFFを繰り返した後も第3図で示された従来の方法で作られたECDセルの場合著しく応答時間が長くなる(2~5倍)。しかしながら、本発明の方法により表示電極を形成した場合、応答時間は初期値とほとんど変わらない。

以上のように本発明によれば、EC膜と絶縁膜の重なり部分がなく、また透明導電膜が電界液に対して露出する部分もない理想的な電極構造が得られ、かつ、EC層がレジスト等の影響を受けて

00

劣化する事もなく、信頼性が高く、応答時間の短かいECDセルを製造する事ができる。更に現在の電極製造技術で容易に製造し得る程度の精度で、理想的な電極構造が得られるので、量産性にも優れている。

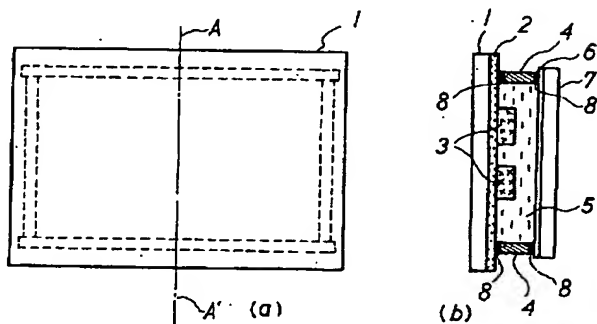
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図(a)は従来のECDの基本的構成を示す平面図、第1図(b)は第1図(a)においてA-A間で切断した断面図、第2図(a)~(c)は従来の表示電極構造を示す断面図、第3図(a)~(f)は第2図(a)~(c)に生じた欠点を除くために改良された表示電極形成法の工程を示す断面図、第4図(a)~(b)は本発明の一実施例の表示電極を得るための製造工程を示す断面図、第5図(a)(b)は従来の表示電極製造により製造されたECDセルの初期応答時間の分布を示す説明図、第5図(c)(d)は本発明による実施例のECDセルの初期応答時間の分布を示す説明図である。

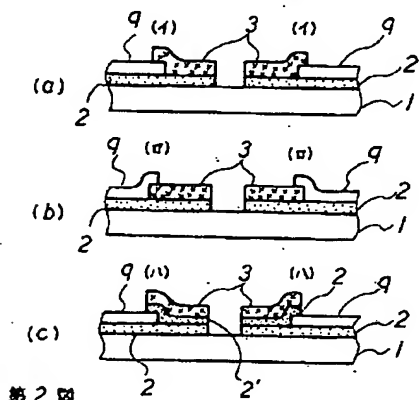
1…表示用透明基板、2…透明電極、3…EC膜(無定形酸化タンゲステン)、4…スペーサ、

特開昭56-106223(4)  
5…電解液、6…対向電極、7…背面基板、8…接着剤、9…保護絶縁膜、10…エッチングレジスト、11…EC膜の保護膜。

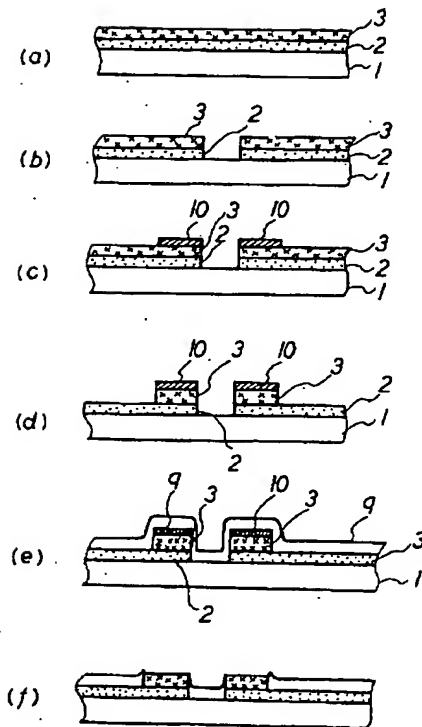
代理人 弁理士 福 士 愛 彦



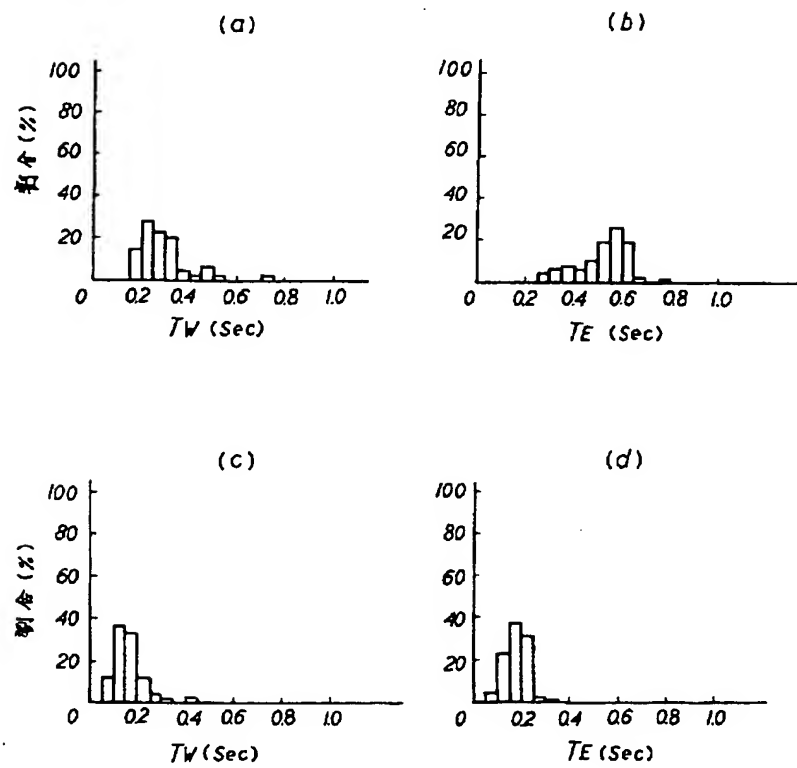
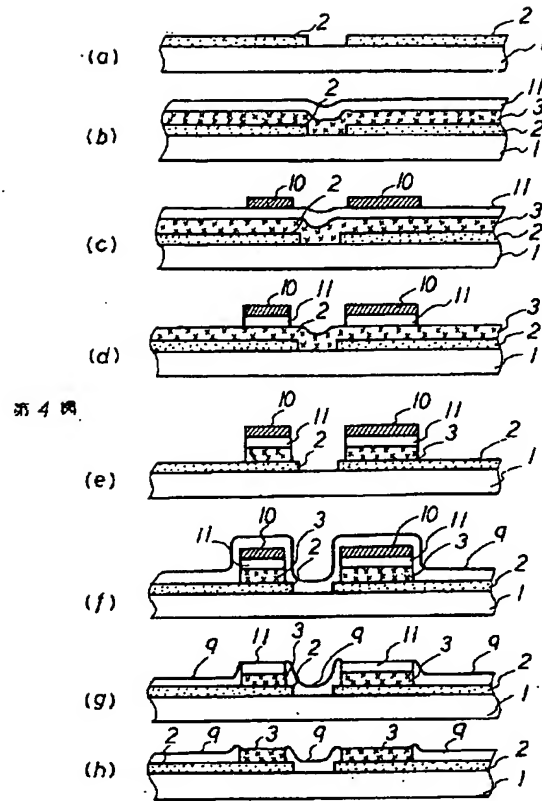
第1図



第2図



第3図



第5図